

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.071.171

21 N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

69.44123

15 CERTIFICAT D'ADDITION A UN BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

22 Date de dépôt..... 19 décembre 1969, à 15 h 43 mn.
Date de la décision de délivrance 23 août 1971.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 37 du 17-9-1971.

51 Classification internationale (Int. Cl.).. A 01 n 9/00//C 07 d 107/00.

71 Déposant : SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, résidant en France.

73 Titulaire : *Idem* 71

74 Mandataire :

54 Nouveaux dérivés du bore, leur préparation et les compositions qui les contiennent.

72 Invention de :

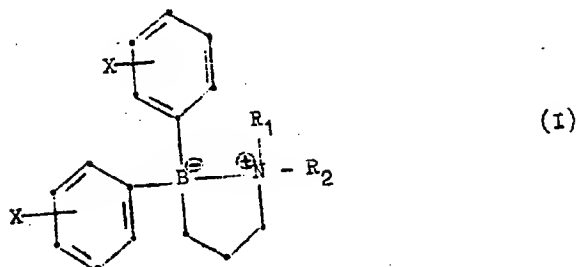
33 32 31 Priorité conventionnelle :

61 Références du brevet principal : Brevet d'invention n. 69.02292 du 3 février 1969.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

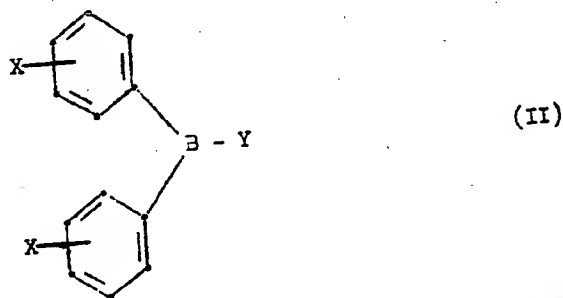
Dans le brevet principal ont été décrits de nouveaux dérivés du bore de formule générale :



leur préparation et les compositions qui les contiennent.

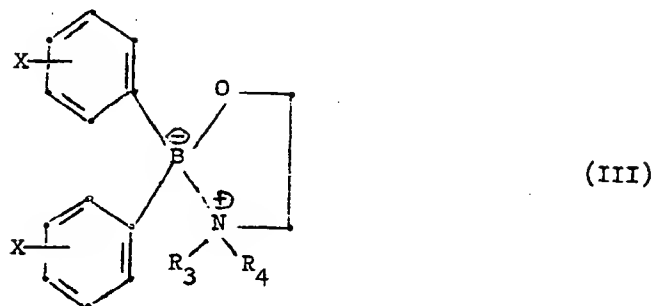
- 5 Dans la formule générale (I),
 R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un radical alcoyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou forment avec l'atome d'azote adjacent un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant éventuellement un second hétéroatome choisi dans le groupe des atomes d'azote, d'oxygène et de soufre, tel qu'un radical pyrrolidino, pipéridino, morpholino ou alcoyl-4 pipérazinyl ;
 10 X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alcoyle, alcoyloxy ou alcoylthio contenant 1 à 4 atomes de carbone, un radical trifluorométhyle ou un radical diméthylsulfamoyl ;
 les atomes de carbone du radical triméthylène reliant les atomes d'azote et
 15 de bore peuvent être substitués par un ou plusieurs radicaux alcoyles contenant 1 à 4 atomes de carbone.

Selon le brevet principal, les nouveaux produits de formule générale (I) peuvent être obtenus par action d'un dérivé du bore de formule générale :

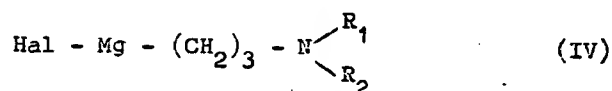


20 dans laquelle X est défini comme précédemment et Y représente un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, un radical alcoyloxy, tel que butyloxy, un radical amino-2 éthoxy ou un radical diméthylamino-2 éthoxy (dans ces

deux derniers cas, le produit de formule générale (II) peut s'écrire sous la forme cyclique :



dans laquelle R_3 et R_4 représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical méthyle), sur un dérivé magnésien préparé in situ de formule générale :



dans laquelle R_1 et R_2 sont définis comme précédemment, Hal représente un atome d'halogène, et les atomes de carbone du radical triméthylène peuvent être substitués par un ou plusieurs radicaux alcoyles contenant 1 à 4 atomes de carbone.

La réaction s'effectue dans un solvant organique inerte tel que l'éther éthylique ou le tétrahydrofurane, à une température comprise entre 0°C et la température d'ébullition du mélange réactionnel, et est suivie d'hydrolyse dans les conditions habituelles.

Les produits de formule générale (II) pour lesquels Y représente un radical amino-2 éthoxy ou diméthylamino-2 éthoxy [c'est-à-dire les produits de formule générale (III)] ou un radical alcoyloxy peuvent être obtenus selon les méthodes décrites par Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann. 649, 111 (1961) ou par R.L. LETSINGER et I. SKOOG, J. Am. Chem. Soc., 77, 2491 (1955).

Les produits de formule générale (II) pour lesquels Y représente un atome d'halogène peuvent être obtenus selon la méthode indiquée par J. SOULIE et P. CADIOT, Bull. Soc. Chim., p. 1981 (1966).

Selon le brevet principal, les produits de formule générale (I) possèdent des propriétés fongicides intéressantes et ils sont particulièrement actifs sur l'oïdium du concombre.

La présente addition concerne l'illustration du brevet principal par de nouveaux exemples.

BAD ORIGINAL

De plus, il a été trouvé que les produits de formule générale (I) possèdent, outre leurs intéressantes propriétés fongicides, des propriétés insecticides, acaricides et herbicides.

L'activité insecticide se manifeste plus particulièrement par contact, sur les Diptères (*Musca domestica*), les Coléoptères (*Tribolium confusum*) et les Lépidoptères (chenilles de *Plutella maculipennis*) à des doses comprises entre 10 et 100 g de matière active par hectolitre.

L'activité acaricide, associée à une bonne persistance, est intéressante sur les acaricènes phytophages (*Tetranychus telarius*) à des doses comprises entre 10 et 100 g de matière active par hectolitre. A des doses comprises entre 50 et 200 g de matière active par hectolitre, une activité ovicide importante se manifeste.

L'activité herbicide se manifeste plus particulièrement en pré-émergence sur les graminées (*vulpin*) à des doses comprises entre 0,5 et 5 kg de matière active à l'hectare.

L'activité fongicide est polyvalente et se manifeste sur l'antrachnose du haricot (*Colletotrichum lindemuthianum*), le mildiou de la tomate (*Phytophthora infestans*), le mildiou du tabac (*Peronospora tabaci*), l'oïdium du concombre (*Erysiphe cichoracearum*) et la rouille du blé (*Puccinia glumarum*) à des doses comprises entre 10 et 200 g de matière active par hectolitre.

La présente addition concerne également les compositions insecticides, acaricides et herbicides renfermant comme produit actif au moins un dérivé du bore de formule générale (I) en association avec un ou plusieurs diluants ou adjuvants compatibles avec le ou les produits actifs et convénables pour l'utilisation en agriculture. Dans ces compositions la teneur en produit actif peut être comprise entre 50 et 0,005 %.

Ces compositions, qui peuvent être solides ou liquides, contiennent éventuellement d'autres fongicides, insecticides, acaricides et/ou herbicides compatibles avec les produits de formule générale (I). A titre d'exemples, les insecticides convénables peuvent être les dérivés phosphorés tels que le parathion ou la phosalone ; les fongicides convénables peuvent être des composés organiques tels que le manèbe ou le benomyl ; les herbicides convénables peuvent être des triazines telles que la simazine, des urées telles que le monuron ou des dérivés phénoxyacétiques tels que le 2,4-D.

Les nouveaux dérivés du bore de formule générale (I) sont employés de préférence à raison de 50 à 100 g de matière active par hectolitre d'eau, et généralement, selon les espèces à traiter, le type d'infestation et le degré d'infestation, une quantité comprise entre 500 et 3000 litres par hectare est nécessaire.

BAD ORIGINAL

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent la présente addition.

Exemple 1 -

- A une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 3,3 g de magnésium et 20 g de (chloro-3 propyl)-1 méthyl-4 pipérazine dans 60 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute en 13 minutes et à 60°C une solution de 22,5 g de diphenylchloroboranne dans 50 cm³ d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est laissé pendant 4 h 30 à une température voisine de 20°C. Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) est dissous dans 200 cm³ de chloroforme, puis traité par 200 cm³ d'une solution aqueuse à 30 % de chlorure d'ammonium. La couche chloroformique est décantée, lavée deux fois par 100 cm³ d'eau au total, séchée sur du sulfate de sodium anhydre puis concentrée sous pression réduite (20 mm de mercure). L'huile obtenue (30,7 g) est reprise par 250 cm³ d'acide chlorhydrique N et extraite par trois fois 100 cm³ d'éther au total. La phase aqueuse est alcalinisée par addition de soude 5 N jusqu'à pH = 10 puis extraite par 3 fois 100 cm³ de benzène, et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) le résidu est solidifié par trituration dans 50 cm³ d'oxyde d'isopropyle. Après recristallisation dans 225 cm³ d'isopropanol, on obtient 6,3 g de diphenyl-1,1 méthyl-8 boro-1 azonia-5 aza-8 spiro [4,5] décane fondant à 176°C.

Exemple 2 -

- A une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 3,65 g de magnésium et 18,2 g de chloro-1 diméthylamino-3 propane dans 30 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute, en 22 minutes, 23,6 g de bis (fluoro-4 phényl) chloroboranne en solution dans 30 cm³ d'éther anhydre. On maintient le mélange réactionnel au reflux pendant 5 heures puis pendant 16 heures à une température voisine de 20°C. Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) est dissous dans 200 cm³ de chloroforme. La solution ainsi obtenue est traitée par 110 cm³ d'une solution aqueuse à 30 % de chlorure d'ammonium. La couche chloroformique décantée est lavée par 2 fois 100 cm³ d'eau au total, séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) et recristallisation du résidu dans 35 cm³ d'éthanol, on obtient 18,5 g de diméthyl-1,1 bis (fluoro-4 phényl)-2,2 aza-borolidine-1,2 fondant à 118°C.

Le bis (fluoro-4 phényl) chloroboranne peut être préparé de la manière suivante :

BAD ORIGINAL

- 47 g de bis (fluoro-4 phényl) borinate de butyle et 35,7 g de pentachlorure de phosphore sont chauffés à 100°C, jusqu'à obtention d'une solution. Après évaporation des produits volatils sous pression réduite (20 mm de mercure) à 90°C, l'huile résiduelle est distillée sous pression réduite.
- 5 On obtient ainsi 39 g de bis (fluoro-4 phényl) chloroboranne distillant à 108°C sous 0,4 mm de mercure.

- Le bis (fluoro-4 phényl) borinate de butyle peut être préparé par estérification de 71 g d'acide bis (fluoro-4 phényl) borinique au moyen de 400 cm³ de butanol en opérant dans 1 litre de toluène et en éliminant l'eau formée par distillation azeotropique. Par distillation sous pression réduite, on obtient 85 g de bis (fluoro-4 phényl) borinate de butyle (P.E._{0,4} = 138°C).
- 10

- L'acide bis (fluoro-4 phényl) borinique peut être préparé par hydrolyse chlorhydrique de son ester aminoéthylique qui peut être préparé selon le brevet américain 3.117.854.
- 15

Exemple 3 -

- A une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 2,5 g de magnésium et 12,4 g de chloro-1 diméthylamino-3 propane, dans 30 cm³ de tétrahydrofurane, on ajoute en 15 minutes et en refroidissant au moyen d'un bain d'eau, 22 g de bis (chloro-3 phényl) chloroboranne en solution dans 50 cm³ d'éther anhydre. Après 16 heures à 25°C environ les solvants sont évaporés sous pression réduite (20 mm de mercure) et le résidu obtenu est dissous dans 200 cm³ de chloroforme. La solution chloroformique est traitée par 100 cm³ d'une solution aqueuse à 30 % de chlorure d'ammonium, décantée, lavée par trois fois 100 cm³ d'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre.
- 20
- 25 Le résidu obtenu après concentration des solvants sous pression réduite (20 mm de mercure) est recristallisé dans 250 cm³ de propanol.
- On obtient ainsi 14,3 g de diméthyl-1,1 bis (chloro-3 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 121°C.

- Le bis (chloro-3 phényl) chloroboranne peut être préparé de la manière suivante :
- 30

- 71 g de bis (chloro-3 phényl) borinate de butyle et 50 g de pentachlorure de phosphore sont chauffés à 100°C sous agitation jusqu'à obtention d'une solution. Après concentration de la solution sous pression réduite (20 mm de mercure) à 90°C, l'huile résiduelle est distillée. On obtient ainsi 46,5 g de bis (chloro-3 phényl) chloroboranne (P.E._{0,1} = 173 - 179°C).
- 35

Le bis (chloro-3 phényl) borinate de butyle peut être préparé par estérification de 68 g d'acide bis (chloro-3 phényl) borinique au moyen de 288 cm³ de butanol en opérant dans 1140 cm³ de toluène et en éliminant l'eau formée par distillation azéotropique. Par distillation sous pression réduite
5 on obtient 71 g de bis (chloro-3 phényl) borinate de butyle (P.E._{O,4} = 167°C).

L'acide bis (chloro-3 phényl) borinique peut être préparé par hydrolyse chlorhydrique de son ester aminoéthylrique ou bis (chloro-3 phényl)_{2,2} oxazaborolidine-1,3,2 (fondant à 142°C) qui peut être préparé selon la méthode de Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111 (1961).

10 Exemple 4 -

A une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 2,5 g de magnésium et 12,4 g de chloro-1 diméthylamino-3 propane dans 30 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute en 16 minutes et en refroidissant au moyen d'un bain d'eau, 22 g de bis (chloro-4 phényl) chloroboranne en solution dans
15 50 cm³ d'éther anhydre. Après 16 heures à une température voisine de 20°C, les solvants sont évaporés sous pression réduite (20 mm de mercure). Le résidu obtenu est dissous dans 200 cm³ de chloroforme. La solution chloroformique est traitée par 100 cm³ d'une solution aqueuse à 30 % de chlorure d'ammonium, décantée, lavée 3 fois avec 150 cm³ d'eau au total puis séchée sur sulfate
20 de sodium anhydre. Après concentration des solvants sous pression réduite (20 mm de mercure) le résidu obtenu est recristallisé successivement dans 75 cm³ d'isopropanol puis dans 50 cm³ d'éthanol.

On obtient ainsi 10 g de diméthyl-1,1 bis (chloro-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 107°C.

25 47 g de bis (chloro-4 phényl) chloroboranne (P.E._{O,5} = 160-170°C) peuvent être préparés par action de 53 g de pentachlorure de phosphore sur 78 g de bis (chloro-4 phényl) borinate de butyle.

Le bis (chloro-4 phényl) borinate de butyle (P.E._{O,2} = 170°C) peut être préparé selon la méthode décrite par HAWTHORNE, J. Am. Chem. Soc.,
30 80, 4295 (1958).

Exemple 5 -

A une solution de 50 g de bis (chloro-4 phényl) borinate de butyle dans 270 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute en 40 minutes et à 20°C, 100 cm³ d'une solution de chlorure de diméthylamino-3 propyl magnésium dans le tétra-
35 hydrofuranne (1,46 mcle/litre). Après 16 heures à une température voisine de 20°C, les solvants sont évaporés sous pression réduite (20 mm de mercure) et le résidu obtenu est dissous dans 300 cm³ de chloroforme. La solution

chloroformique est ensuite hydrolysée par 163 cm³ d'acide chlorhydrique phase organique est décantée, lavée par 150 cm³ d'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du chloroforme sous pression réduite (20 mm de mercure), le résidu obtenu est recristallisé dans 65 cm³ d'éthanol. On obtient ainsi 32 g de diméthyl-1,1 bis (chloro-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 107°C.

Exemple 6 -

A une suspension de 6,9 g de bis (méthoxy-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 dans 40 cm³ d'éther anhydre, on ajoute à 15°C et en 8 minutes 10 49 cm³ d'une solution de chlorure de diméthylamino-3 propyl magnésium dans le tétrahydrofuranne (1,74 mole/litre). Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 16 heures. La solution jaune obtenue est hydrolysée par 40 cm³ d'une solution aqueuse à 20 % de chlorure d'ammonium. La couche organique séparée par décantation est lavée deux fois par 30 cm³ d'eau au total et 15 séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) est recristallisé dans 15 cm³ d'isopropanol. On obtient ainsi 5,3 g de diméthyl-1,1 bis (méthoxy-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 107°C.

La bis (méthoxy-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 (fondant à 20 185°C) peut être préparée selon la méthode décrite par Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111. (1961).

Exemple 7 -

A une suspension de 30 g de bis (méthylthio-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 dans 50 cm³ d'éther anhydre, on ajoute en 20 minutes 25 une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 7,2 g de magnésium et 36,2 g de chloro-1 diméthylamino-3 propane dans 120 cm³ de tétrahydrofuranne. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 16 heures. La solution jaune obtenue est hydrolysée par 150 cm³ d'une solution aqueuse à 20 % de chlorure d'ammonium. La couche organique est décantée, lavée quatre fois par 30 200 cm³ d'eau au total, et séchée sur sulfate de sodium anhydre.

Après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure), le résidu obtenu est solidifié par trituration dans 20 cm³ d'acétonitrile, puis recristallisé 2 fois dans 25 cm³ d'acétonitrile puis dans 75 cm³ d'éthanol. On obtient ainsi 4,5 g de diméthyl-1,1 bis (méthylthio-4 phényl)-2,2 azaboro- 35 lidine-1,2 fondant à 103°C.

La bis (méthylthio-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 (fondant à 192-195°C) peut être préparée selon la méthode décrite par Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111 (1961).

Exemple 8 -

A une suspension de 27,8 g de bis (méthyl-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 dans 200 cm³ d'éther anhydre, on ajoute une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 11,6 g de magnésium et 45 g de chloro-1 diméthylamino-3 propane dans 200 cm³ de tétrahydrofuranne. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 16 heures. Après refroidissement, la solution obtenue est hydrolysée par 200 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % de chlorure d'ammonium. La couche organique est décantée, lavée par quatre fois 250 cm³ d'eau puis séchée sur sulfate de sodium anhydre.

Après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure), le résidu obtenu est solidifié par trituration dans 25 cm³ de méthanol. Après recristallisation dans 30 cm³ d'hexane on obtient 9,4 g de diméthyl-1,1 bis(méthyl-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 106°C.

La bis (méthyl-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 (P.F. = 205°C) peut être préparée selon Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111 (1961).

Exemple 9 -

A une solution de 23 g de bis (méthyl-4 phényl) borinate de butyle dans 125 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute à -10°C et en 35 minutes, 55 cm³ d'une solution de chlorure de diméthylamino-3 propylmagnésium dans le tétrahydrofuranne (1,58 mole/litre). Le mélange réactionnel est maintenu à cette température pendant 1 heure puis pendant 16 heures à 25°C environ. Après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure), le résidu obtenu est repris par 200 cm³ de chloroforme et hydrolysé par 43 cm³ d'acide chlorhydrique N. Après décantation, la couche organique est lavée 2 fois par 200 cm³ d'eau puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure), le produit brut obtenu est recristallisé dans 10 cm³ d'isopropanol. On obtient ainsi 7,8 g de diméthyl-1,1 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 106°C.

Le bis (méthyl-4 phényl) borinate de butyle (P.E. _{O,2} = 160°C) peut être obtenu selon HAWTHORNE, J. Am. Chem. Soc., 80, 4295 (1958).

Exemple 10 -

A une solution de 12,7 g de diméthyl-3,3 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 dans 125 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute en 15 minutes et à 25°C, 28,8 cm³ de solution de chlorure de diméthylamino-3 propylmagnésium dans le tétrahydrofuranne (1,58 mole/litre). Après 16 heures à 25°C environ le tétrahydrofuranne est évaporé sous pression réduite (20 mm de mercure). Le résidu obtenu est repris par 125 cm³ de chloroforme et hydrolysé par 12,2 cm³

69 44123

d'une solution aqueuse à 20 % de chlorure d'ammonium. Après décantation, la couche chloroformique est lavée par 6 fois 100 cm³ d'eau puis séchée sur sulfate de sodium anhydre.

Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) est recristallisé dans 10 cm³ d'isopropanol. On obtient 6,7 g de diméthyl-1,1 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 106°C.

La diméthyl-3,3 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 (fondant à 136°C) peut être préparée selon la méthode de Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann. 649, 111 (1961).

10 Exemple 11 -

A une solution de 16 g de bis (chloro-2 phényl) chloroboranne dans 50 cm³ de tétrahydrofurane, on ajoute, à 45°C, 33,3 cm³ d'une solution de chlorure de diméthylamino-3 propylmagnésium dans le tétrahydrofurane (1,79 mole/litre). Après 16 heures à une température voisine de 20°C, la solution est concentrée sous pression réduite (20 mm de mercure). Le résidu obtenu est dissous dans 100 cm³ de chloroforme et la solution obtenue est hydrolysée par 70 cm³ d'une solution aqueuse à 30 % de chlorure d'ammonium. Après décantation, la phase organique est lavée deux fois par 100 cm³ d'eau au total, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) est recristallisé dans 20 cm³ d'éthanol. On obtient ainsi 5 g de diméthyl-1,1 bis (chloro-2 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 139°C.

16 g de bis (chloro-2 phényl) chloroboranne (P.E._{0,2} = 142°C) peuvent être préparés par action de 17 g de pentachlorure de phosphore sur 24,1 g de bis (chloro-2 phényl) borinate de butyle.

Le bis (chloro-2 phényl) borinate de butyle (P.E._{0,4} = 164°C) peut être préparé selon la méthode de AI-TSE PO, CHIA-HSING PAN et CHENG-HENG KAO, HUA HSUEH HSUEH PAO, 30, 79-82 (1964) ; Chem. Abst., 61, 1884a (1964).

Exemple 12 -

A une solution de 9 g de bis (méthyl-4 phényl) chloroboranne dans 100 cm³ de tétrahydrofurane, on ajoute 49 cm³ d'une solution de chlorure de dibutylamino-3 propylmagnésium dans le tétrahydrofurane (0,8 mole/litre). Après 16 heures à une température voisine de 20°C, le tétrahydrofurane est évaporé sous pression réduite (20 mm de mercure). Le résidu obtenu est repris par 100 cm³ de chloroforme puis la solution est hydrolysée par 100 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % de chlorure d'ammonium. Après décantation la couche organique est lavée par 3 fois 150 cm³ d'eau puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite

(20 mm de mercure). est solidifié par trituration dans 15 cm³ de méthanol. Après filtration puis recristallisation dans 135 cm³ de méthanol, on obtient 2,2 g de dibutyl-1,1 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à vers 84°C.

- 5 Le bis (méthyl-4 phényl) chloroboranne (P.E._{0,1} = 140°C) peut être préparé selon P.I. PAETZOLD, P.P. HABEDERER et R. MUELLBAUER, J. Organo-métal. Chem., 7, 45-90 (1967).

Exemple 13 -

- 10 A une solution de 25 parties de diméthyl-1,1 bis (chloro-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 dans 65 parties d'un mélange en parties égales de toluène et d'acétophénone, on ajoute 10 parties d'un produit de condensation d'octylphénol et d'oxyde d'éthylène à raison de 10 molécules d'oxyde d'éthylène par molécule d'octylphénol. La solution obtenue est utilisée, après dilution dans l'eau, à raison de 200 cm³ de cette solution pour 100 litres d'eau.

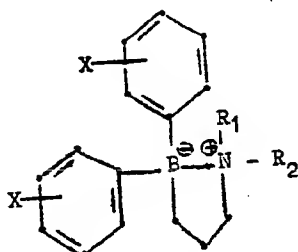
15 Exemple 14 -

- 20 A une solution de 25 parties de diméthyl-1,1 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 dans 65 parties d'un mélange en parties égales de toluène et d'acétophénone, on ajoute 10 parties d'un produit de condensation d'octylphénol et d'oxyde d'éthylène à raison de 10 molécules d'oxyde d'éthylène par molécule d'octylphénol. La solution obtenue est utilisée, après dilution dans l'eau, à raison de 200 cm³ de cette solution pour 100 litres d'eau.

REVENDICATION

Composition insecticide, acaricide et herbicide caractérisée en ce qu'elle contient comme produit actif un ou plusieurs produits de formule générale :

5



- dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un radical alcoyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou forment avec l'atome d'azote adjacent un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant éventuellement un second hétéroatome choisi dans le groupe des atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre,
- 10 X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoyle, alcoyloxyle ou alcoylthio contenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical trifluorométhyle ou diméthylsulfamoyle et les atomes de carbone du radical triméthylène peuvent être substitués par un ou plusieurs radicaux alcoyles contenant 1 à 4 atomes de carbone, en association avec un ou plusieurs
- 15 diluants ou autres pesticides compatibles pour l'usage en agriculture.